# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

05-102090

(43) Date of publication of application: 23.04.1993

(51)Int.CI.

H01L 21/302

(21)Application number: 03-269462

(71)Applicant: MICRON TECHNOL INC

(22)Date of filing:

17.10.1991

(72)Inventor: CATHEY DAVID A

(30)Priority

Priority number: 90 600019

Priority date: 18.10.1990

Priority country: US

# (54) ETCHING METHOD AND ETCHING SUBSTANCE FOR SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an etching method of a semiconductor device having a plurality of layers including a layer composed of a substance containing at least 80wt.% of metal in which a specified pattern is formed by removing unnecessary part of a layer composed of a substance containing the aforementioned metal through etching while preventing the longitudinal side wall of a pattern thus formed from being scooped and inclining negatively.

CONSTITUTION: The inventive method employs an etching substance comprising a coating composition containing any one of steam or nitrogen oxide and silicon, and a chemical etching composition for etching the layer composed of a substance containing the aforementioned metal while forming a longitudinal wall inclining substantially negatively when used separately.



# **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

18.05.1992

[Date of sending the examiner's decision of

06.09.1994

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# (19)日本国特新庁(JP) (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平5-102090

(43)公開日 平成5年(1993)4月23日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

HOIL 21/302

F 7353-4M

審査請求 有 請求項の数18(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平3-269462

(22)出願日

平成3年(1991)10月17日

(31)優先権主張番号 07/600019

(32)優先日

1990年10月18日

(33)優先権主張国

米国(US)

(71)出願人 591160970

マイクロン テクノロジー インコーポレ

イテツド

MICRON TECHNOLOGY I

NCORPORATED

アメリカ合衆国 83706 アイダホ州 ポ イジー イースト コロンピア ロード

(72)発明者 デイヴイド エイ。 ケイスイ

アメリカ合衆国 83703 アイダホ州 ボ

イジー ホイスラー レーン 3374 エイ

ピーティー。 304

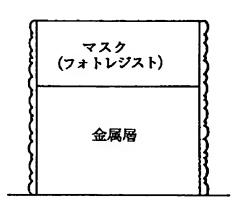
(74)代理人 弁理士 三好 保男 (外1名)

# (54) 【発明の名称】 半導体デバイスのエッチング方法およびエッチング物質

## (57)【要約】

【目的】 複数の層を持ち少なくともその1つが少なく とも約80重量%の金属を含有する物質から形成されて いる半導体デバイスの前記金属を含む物質から形成され る層の不要な部分を食刻除去して所定のパターンを形成 する半導体デバイスのエッチングにおいて、形成される パターンの縦側壁が、基部が抉られて、負に傾斜するの を防止する。

【構成】 水蒸気または窒素酸化物のどちらかとケイ素 を含む化合物を含む被覆組成物と、単独で使用されたと きは実際上負に傾斜した縦側壁を形成しながら前記金属 を含みむ物質から形成される層を食刻する化学エッチン グ組成物を含むエッチング物質を使用することを特徴と している。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定の食刻パターンを形成するための半 導体デバイスのエッチング方法であって、前記方法は、 複数の層を持ち、該層の内の少なくとも1つが少なくと も約80重量%の金属を含有する物質から形成されてい る半導体デバイスを提供し、

前記半導体デバイスをエッチング物質で食刻し、前記金 属を含有する層に水平及び垂直な形態の側壁を有する所 定パターンを形成し、前記垂直な側壁のそれぞれはほぼ 垂直かあるいはほぼ正の傾斜のいずれかの輪郭を有する 10

前記エッチング物質は、水蒸気または窒素酸化物のどち らかとケイ素を含む化合物を含む被覆組成物と、化学エ ッチング組成物とを含み、前記化学エッチング組成物と 被覆組成物は、半導体デバイスのエッチング処理中はほ ぼ気相状態にあり、そして前記化学エッチング組成物は 単独で使用されたときはほぼ負に傾斜した側壁を形成し ながら前記金属を含みむ物質から形成される層を食刻す る化学エッチング組成物を含むようになっている、半導 体デバイスのエッチング方法。

【請求項2】 前記化学エッチング組成物がハロゲンを 含む物質である請求項1の半導体デバイスのエッチング 方法。

【請求項3】 前記ハロゲンを含む物質がHC1または 塩素ガスを含む請求項2の半導体デバイスのエッチング 方法。

【請求項4】 前記ハロゲンを含む物質がHF、フッ素 ガス、SF6、NF3 から成るグループから選択された フッ素を含む物質である請求項2の半導体デバイスのエ ッチング方法。

【請求項5】 前記フッ素を含む物質がフッ化炭化水素 である請求項4の半導体デバイスのエッチング方法。

【請求項6】 前記ケイ素を含む化合物がSiCl4を 含む請求項1の半導体デバイスのエッチング方法。

【請求項7】 前記ケイ素を含む化合物がSiBr4を 含む請求項1の半導体デバイスのエッチング方法。

【請求項8】 前記ケイ素を含む化合物がSiF4を含 む請求項1の半導体デバイスのエッチング方法。

【請求項9】 前記金属を含む物質がアルミニューム, チタン、タングステン、モリブデン、銅およびアルミニ 40 ューム合金から成るグループから選択されるものであ り、前記アルミニューム合金がチタン、タングステン、 モリブデン、銅、チタン-タングステン、ケイ素のうち の1つとアルミニュームを含むアルミニューム合金であ る請求項1の半導体デバイスのエッチング方法。

【請求項10】 前記金属を含む物質が少なくとも約8 0 重量%の金属を含む請求項1の半導体デバイスのエッ チング方法。

【請求項11】 複数の層を持ち少なくともその1つが

されている半導体デバイスの前記金属を含む物質から形 成される層の不要な部分を食刻除去して所定のパターン を形成するための半導体デバイスのエッチング物質であ

って、

前記物質は、水蒸気または窒素酸化物のどちらかとケイ 素を含む化合物を含む被覆組成物と、単独で使用された ときはほぼ負に傾斜した側壁を形成しながら前記金属を 含む物質から形成される層を食刻する化学エッチング組 成物とを含み、

前記化学エッチング組成物および前記被覆組成物は、前 記半導体デバイスのエッチング中はほぼ気相状態である ことを特徴とするエッチング物質。

【請求項12】 前記化学エッチング組成物がハロゲン を含む物質である請求項11の半導体デバイスのエッチ ング物質。

【請求項13】 前記ハロゲンを含む物質がHC1また は塩素ガスを含む請求項12の半導体デバイスのエッチ ング物質。

【請求項14】 前記ハロゲンを含む物質がHF、フッ 素ガス, SF6 およびNF3 から成るグループから選択 されたフッ素を含む物質である請求項12の半導体デバ イスのエッチング物質。

【請求項15】 前記フッ素を含む物質がフッ化炭化水 素である請求項14の半導体デバイスのエッチング物 質。

【請求項16】 前記金属を含む物質がアルミニュー ム、チタン、タングステン、モリブデン、銅およびアル ミニューム合金から成るグループから選択される物質で あり、前記アルミニューム合金がチタン、タングステ 30 ン、モリブデン、銅、チタンータングステン、ケイ素の うちの1つとアルミニュームを含むアルミニューム合金 である請求項11の半導体デバイスのエッチング物質。 【請求項17】 前記金属を含む物質が少なくとも約8 0 重量%の金属を含む請求項11の半導体デバイスのエ ッチング物質。

【請求項18】 前記ケイ素を含む化合物がSiС14 , SiBr4 およびSiF4 から成るグループから選 択されたものである請求項11の半導体デバイスのエッ チング物質。

# 【発明の詳細な説明】

# [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、半導体デバイスのエッ チング方法およびエッチング物質に関する。より詳しく は多層半導体デバイスの金属を含む物質により形成され る層の不要部を食刻により除去して所定のパターンを形 成するためのエッチング方法およびエッチング物質に関 する。

## [0002]

【従来の技術】多層半導体デバイスの製造においては、 少なくとも約80重量%の金属を含有する物質から形成 50 デバイスの特徴を構成するいくつかの層を、液体エッチ ング組成物を使用する湿式エッチングや、ハロゲンまたはハロゲン化合物を使用する乾式エッチングにより、パターンにしたがってエッチングする工程が含まれることは知られている。例えば、良く知られたエッチング物質の1つは、塩素ガス、塩酸HCL等としてエッチング工程に存在し得る塩素である。塩素は、半導体を、等方的にすなわち表面に対して縦および横の両方向に食刻する。この性質のため、形成される凸パターン(食刻しないで残される部分)の縦側壁が抉られて、レジストのパターンよりも線幅が狭くなる。

【0003】エッチングは、プラズマ・エッチング、イ オン・ビーム・エッチング、反応性イオン・エッチング などの既知の方法により気相中でも行なうことができ る。気体プラズマ技術を使用すると、主として高周波放 電により発生させられる気体イオンによる実際上異方性 のエッチングを行なうことができる。気体プラズマ・エ ッチングでは、表面の食刻すべき部分は、気体イオンと その食刻すべき部分の表面との化学反応により取り除か れる。異方性エッチングでは、食刻は、表面に垂直な方 向にだけまたは主としてその方向に進む。そのため形成 20 されるパターンの幅は、フォトレジストのパターンの幅 にほぼ等しくなる。米国特許4,734,157には、CFxお よび塩素イオン、およびアンモニアを供給することがで きる、気体のクロロフルオロカーボンを含む気体プラズ マを用いて、化学元素のケイ素を含む層すなわち多結晶 ケイ素の層やケイ化物の層を異方エッチングする技術が 開示されている。そして形成されるケイ素層のパターン の縦側壁の形状の制御は、このエッチング方法を使用す ることにより行なわれる。

【0004】気体プラズマ・エッチング処理中に発生する1つの問題は、半導体デバイスの外層の下の半導体層の縦側壁に抉れが発生する、すなわち負(断面の幅が基部ほど細くなる向き)に傾斜した縦側壁が形成される可能性があることである。例えば、金属層がアルミニュームまたはアルミニューム合金(特に銅を含むアルミニューム合金)の場合には、塩素ガスやHCLのようなエッチング物質は、アルミニュームと容易に反応して3塩化アルミニュームを形成し、等方的に食刻する。それによりアルミニューム層の縦側壁が抉られる。

【0005】この化学反応の制御、したがって半導体デバイスの構造中の金属を主成分とする層の縦側壁の形状の制御は困難であった。縦側壁上に炭素を析出させることによりこの挟れを防ぐことを目的として、CC14, CHC13, CH3 C1, CHF3等の異量体の添加物を形成する種々の炭化水素の塩化物またはフッ化物が使用されていた。しかしながらこれらの析出物は、プラズマ室の内部を汚し、掃除が困難であり、有毒でもある。エッチング混合物に混入されているケイ素を主成分とする添加物は、ケイ素またはケイ素の化合物を、それらが形成されるにつれて、プラズマ室の側壁に析出させる。

これらの添加物は、フォトレジストが網状になり流失す

るのを防止する。BC13 もハロゲン化物の添加物として知られている。

【0006】酸素または酸素を含む化合物をケイ素を含むプラズマに加えると、ガラスが形成される。このガラスは形成される凸パターンの縦側壁を保護する働きをすることが期待されるが、ガラスを形成するために使用される酸素化合物から発生する遊離酸素は、フォトレジストを化学的に腐食させる望ましくない効果も持つ。

【0007】そのため、少なくとも1つの金属を主成分とする層を含む半導体デバイスのそれらの金属層を、パターンにしたがってエッチングする間に、形成される凸パターンの縦側壁が負に傾斜するのを防止することができ、また添加物を使用する必要がなくしたがってプラズマ室の汚染の問題が発生しないエッチング方法が求められている。

### [0008]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、半導体デバイスをエッチングして所定の食刻パターンを形成するための処理方法に向けられている。本発明が対象とする代表的な半導体デバイスは、複数の層を持ち、そのうちの少なくとも1つは、金属を含む物質すなわち重量で少なくとも約80%の金属を含する物質から形成されているような半導体デバイスである。そしてこのような半導体デバイスの金属を含む物質の不要部を食刻して除去することにより、あらかじめ決められた金属を含む物質のパターンを形成する。

【0009】本発明の課題は、上記のような半導体デバイスのエッチングにおいて、実際上垂直な縦側壁を形成することができ、しかもプラズマ室の汚染が少ないエッチング方法およびエッチング物質を提供することである。

## [0010]

【課題を解決するための手段】本発明で使用するエッチング物質は、化学エッチング組成物と被覆組成物を含む。被覆組成物は、水蒸気または窒素の酸化物、特にN2〇、とケイ素の化合物を含む。エッチング処理中にできる被覆物質は、金属層の縦側壁に析出して金属層の快れを防止する薄い保護膜を形成する。化学エッチング組成物は、半導体デバイスのエッチング中は実際上気相状態にある。ケイ素を含む化合物は、代表的なものを挙げると、SiC14,SiBr4またはSiF4などである。最も好ましい化合物はSiBr4である。

【0011】このようなエッチング物質を使用する本発明のエッチング方法によれば、垂直な縦側壁を形成することができる(図3参照)。実際には、望むなら、正に傾斜した縦側壁(図4参照)を形成することもできる。しかも化学エッチング組成物がそれ自体では縦側壁を負に傾斜させる性質を持つにもかかわらず、垂直または正50に傾斜する縦側壁を形成することができる。

5

【0012】図3および4に示す状態のどちらにおいても、縦側壁には、前記の抉れの問題を防ぐためのケイ素/酸素またはケイ素/窒素を含む保護被覆物質が析出している。またプラズマ・エッチング室の内部の汚れと毒性の程度は、本発明の被覆物質の採用により、従来の炭化水素の添加物を使用する場合に比べて、大幅に減少する。したがって本発明のエッチング方法を使用することにより、プラズマ・エッチング室を掃除する時間間隔も大幅に長くすることができる。さらにプラズマ・エッチング作業領域の汚れや毒性も大幅に減少するので、プラ 10 ズマ・エッチング作業領域の掃除の時間間隔もずっと長くなる。

【0013】本発明の上記した目的,特徴,利点および その他の目的,特徴,利点は、図を用いた好ましい実施 例の詳細な説明から明らかになるであろう。

#### [0014]

【実施例】本発明のエッチング方法は、エッチング処理中に金属層の金属の縦側壁にケイ素の化合物を析出させることを意図している。エッチング・ガスに導入された気相状態のケイ素から、ケイ素、窒化ケイ素、Si3N204,酸化ケイ素などが形成されて析出する。従来の析出法と異なり、本発明の方法によれば、掃除が容易で毒性がない。好ましい析出方法は、プラズマ・エッチ析出である。本発明で使用する気体プラズマ・エッチ技術は、代表的には、RF(高周波)放電装置の内部の真空下で発生させられたプラズマ内にエッチング領域を持つ。好ましいプラズマ・エッチング技術には、ECR(電子サイクロトロン共鳴)、PE反応性イオン、点プラズマ・エッチング、磁気閉じ込めPE、マグネトロンPEなどが含まれる。30

【0015】本発明によるエッチング処理方法は、半導体デバイスをエッチングしてそれに所定の食刻パターンを形成するためのものである。この処理方法は、複数の層を持つ半導体デバイスを対象としている。半導体デバイスの複数の層の少なくとも1つは、金属を含む物質により形成されていなければならない。さらに、半導体デバイスの金属を含む層の少なくとも1つは、少なくとも約90重量%の金属を含むことが好ましい。

【0016】エッチング領域内に置かれた半導体デバイスは、エッチング物質で食刻され、あらかじめ決められたパターンが形成される。エッチング物質は、化学エッチング組成物と被覆組成物を含む。被覆組成物は、水蒸気または窒素の酸化物,特にN2O、とケイ素を含む化合物を含む。この被覆組成物は、以下に説明するように、水蒸気またはN2Oなどの気体の不動態化物質と、ケイ素を含む固体の不動態化物質から成ることが好ましい。化学エッチング組成物と被覆組成物は、半導体デバイスのエッチング中は、ほぼ気相状態である。

【0017】被覆物質は半導体デバイスの全外表面に析 50

出するが、横食刻面に析出した被覆物質は、気相エッチング物質のイオンの衝突により除去される。この被覆物質は、化学エッチング組成物により抉られないように、 縦側壁(側面)を保護する。このように本発明のエッチ

ング方法は、金属を含む物質から成る被エッチング層に ほぼ垂直な縦側壁を形成することができる。被覆物質が 堆積し得る条件下では、縦側壁は正に傾斜する。化学エ ッチング組成物が、従来のエッチング処理のように単独 で使用されたときは、ほぼ負に傾斜した縦側壁を形成す

る場合にも、垂直または正に傾斜した縦側壁を形成する ことができる。

【0018】化学エッチング組成物は、好ましくはハロゲンを含む物質であり、その代表的には、HC1や塩素ガスである。ただしハロゲンを含む物質は、HBrと臭素ガスから成るグループから選択された臭素を含む物質、またはHF,フッ素ガス、SF6,NF3から成るグループから選択されたフッ素を含む物質でもよい。さらにCF4,C2F6のようなフッ化炭化水素でもよい。

) 【0019】縦側壁の傾斜を制御するための固体の不動態化物質としての働らきをするケイ素を含む化合物は、ケイ素の4ハロゲン化物を含んでもよい。ケイ素の4ハロゲン化物としてはSiCl4, SiBr4 またはSiF4 が好ましく、SiBr4が最も好ましい。

【0020】金属を含む層を形成する金属を含む物質は、一般的に、アルミニューム,モリブデン,チタン,タングステン,鍋,およびアルミニューム合金から成るグループから選択されるものである。代表的なアルミニューム合金は、チタン,タングステン,モリブデン,

30 銅,ケイ素のうちの1つまたは複数、またはチタンータングステン合金のような合金と、アルミニュームの組み合わせである。

【0021】本発明の原理について好ましい実施例にもとづいて説明したので、当業者は、この原理から逸脱することなく、本発明の構成や細部を変更できることは明らかであろう。出願人は、請求範囲に記載した本発明の技術思想の範囲に含まれるすべての変形をも請求する。

### [0022]

【発明の効果】以上説明したように本発明のエッチング方法によれば、被覆組成物が被エッチング層の縦側壁に析出して保護するので、縦側壁の挟れを防止することができる効果がある。またプラズマ・エッチング作業領域の汚れや毒性のレベルが大幅に低下し、掃除が容易になり、プラズマ・エッチング作業領域の掃除をする時間間隔も大幅に延びるという効果もある。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】従来技術によりエッチングされた半導体デバイスの被エッチング層の、負(すなわち基部ほど幅が狭くなる向き)の傾斜を持つ縦側壁の1つの形状を示す説明図である。

7

【図2】従来技術によりエッチングされた半導体デバイスの被エッチング層の負に傾斜した縦側壁の別の形状を示す説明図である。

【図3】本発明のエッチング方法によりエッチングされ た半導体デバイスの被エッチング層の垂直な縦側壁とそ の上に析出した被覆物質による保護層を示す説明図である。

【図4】本発明のエッチング方法によりエッチングされた半導体デバイスの被エッチング層の正の傾斜を持つ縦側壁とその上に析出した被覆物質を示す説明図である。